

Rec'd PCT/PTO 26 JAN 2005

PCT/JP03/09984

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 8月 9日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-233680
[ST. 10/C]: [JP2002-233680]

出 願 人
Applicant(s): 三菱重工業株式会社

REC'D 26 SEP 2003

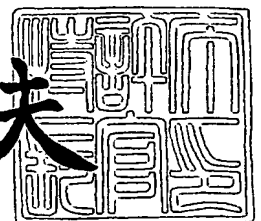
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 200101512

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01D 53/34

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 三菱重工業株式会社内

【氏名】 原田 雅浩

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 本城 新太郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 三菱重工業株式会社内

【氏名】 洲崎 誠

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 三菱重工業株式会社内

【氏名】 石田 一男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 三菱重工業株式会社内

【氏名】 長野 肇

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 三菱重工業株式会社内

【氏名】 沖野 進

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 飯田 耕三

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 城鼻 明

【特許出願人】

【識別番号】 000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700379

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガス化ガス用のCOS処理装置とCOS処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 H_2S 、 H_2O 、 O_2 およびCOを含むガス化ガス用のCOS処理装置であって、 O_2 除去触媒と、前記 O_2 除去触媒に対してガス化ガス流の後流に位置するCOS転換触媒とを備えることを特徴とするCOS処理装置。

【請求項2】 前記 O_2 除去触媒が、 Cr_2O_3 またはNiOあるいはそれらの両方を担持した TiO_2 触媒であることを特徴とする請求項1に記載のCOS処理装置。

【請求項3】 Cr_2O_3 を担持した TiO_2 触媒を含む、 H_2S 、 H_2O 、 O_2 およびCOを含むガス化ガス用のCOS処理装置。

【請求項4】 前記 O_2 除去触媒が前記COS転換触媒に比べてより高温の領域にあることを特徴とする請求項1に記載のCOS処理装置。

【請求項5】 H_2S 、 H_2O 、 O_2 およびCOを含むガス化ガス用のCOS処理方法であって、 H_2S およびCOとの反応によって O_2 を除去する第一のステップと、COSを H_2S に転換する第二のステップとを含んでなる特徴とするCOS処理方法。

【請求項6】 前記第一のステップにおいて、 Cr_2O_3 またはNiOを担持した TiO_2 触媒を用いることを特徴とする請求項5に記載のCOS処理方法。

【請求項7】 Cr_2O_3 を担持した TiO_2 触媒を用いることを特徴とする請求項5に記載のCOS処理方法。

【請求項8】 前記第一のステップを、前記第二のステップに比べてより高い温度で実施することを特徴とする請求項5に記載のCOS処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、石炭や重質油などから得られるガス化ガスからCOS（硫化カルボニル）を除去する装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

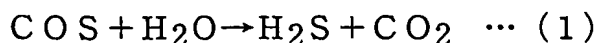
近年では、良質な化石燃料だけではなく、低質な化石燃料をも積極的に用いるという多様化の観点から、近年では石炭や重質油といった低質な燃料の有効利用が求められている。また、火力発電の分野では発電効率向上の観点から、ガス燃料を用いるガスタービンとスチームタービンを併用した複合発電や、炭化水素ガスを燃料電池に導入する発電も普及しつつある。そこで、低質な燃料をガス化してこれらの発電に利用する研究開発が行われている。

【0003】

ところで、低質な燃料には一般に硫黄化合物が多く含まれており、これをガス化したガスをそのまま燃焼すると硫黄化合物が硫酸化合物として煙突から大気に排出されて酸性雨等の環境破壊源となる。そこで、通常の火力発電においてはボイラの後流に排煙脱硫装置を設置して、硫黄化合物をたとえば石膏として除去することが実用化されている。ところが、複合発電においてはガスタービンの入口温度が通常の火力発電におけるボイラの温度よりも高いために材料の腐食が顕著である。そこで、硫黄化合物をはじめとする各種の不純物を、ガスタービンの後流ではなく前流において除去し、材料を保護する必要がある、前記の排煙脱硫装置は適用できない。燃料電池発電においても、材料の保護による発電効率および耐久性の確保は必須であり、各種の不純物は同様に燃料電池の前流において除去する必要がある。

【0004】

前記不純物の除去方法として、水溶性の成分は水スクラバで除去し、 H_2S （硫化水素）についてはアミン類の水溶液で除去する、いわゆる湿式ガス精製プロセスが実用化されている。ところが、アミン類の水溶液では H_2S は除去できるが、 COS は除去できない。そこで、 COS 転換触媒を用いて（1）式に示す加水分解反応を行って、アミン類の水溶液で除去できる H_2S の形に変換する反応を促進している。

**【0005】**

ここに、 COS 転換触媒としては、チタニアを含む触媒（特許第146382

7号公報、特開平11-80760号公報等参照)やアルミナとIV族金属とバリウムを含む触媒や、アルカリ金属と酸化クロムとアルミナを含む触媒が知られている(特開2000-248286号公報)。ところが、これらの触媒にはガス化ガス中に微量(ppmのオーダー)に存在する未燃のO₂によって、その触媒活性が低下させられる問題がある。また、シール用に外部から導入される窒素にも微量のO₂が含まれることから、触媒活性低下の問題はますます顕著となる。

【0006】

そこで、前記O₂による前記COS転換触媒の活性低下を防ぐために、COS転換触媒の前流に燃焼触媒を設置するプロセスも考えられている。しかし、燃焼触媒は一般に貴金属を担持しているために高価であること、および、H₂Sによって被毒されて性能低下を起こしやすいこと、ならびに、燃焼触媒上における発熱が周辺の装置に与えるストレスが大きい、などといった問題を抱えていた。

【0007】

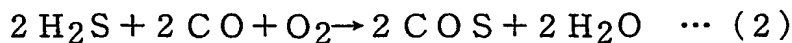
【発明が解決しようとする課題】

本発明では、発熱ストレスを和らげて周辺の装置を保護し、かつ、COS転換触媒をO₂から保護することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、COS転換触媒の前流に(2)式の反応を促進するO₂除去触媒を設置することにより、O₂を除去して、COS転換触媒の性能低下を防止することを特徴とする。



発明者らは、COS転換触媒にとって、O₂を除去して触媒活性を保つメリットと、COSを合成して触媒の負荷を増すデメリットとを比較し、前者が大きいことを発見し、この(2)式の反応を促進させる意義を見出した。

【0009】

本発明は、H₂S、H₂O、O₂およびCOを含むガス化ガス用のCOS処理装置であって、O₂除去触媒と、前記O₂除去触媒に対してガス化ガス流の後流に位

置するCOS転換触媒とを備えることを特徴とするCOS処理装置を提供する。

また、本発明は、 H_2S 、 H_2O 、 O_2 およびCOを含むガス化ガス用のCOS処理方法であって、 H_2S およびCOとの反応によって O_2 を除去する第一のステップと、COSを H_2S に転換する第二のステップとを含んでなる特徴とするCOS処理方法を提供する。

【0010】

【発明を実施するための形態】

本発明のCOS処理装置の実施形態を図1から4に基づいて説明する。

図1は、本発明が好適に用いられるガス化炉3および湿式ガス精製装置を含むフローの一例である。ガス化炉3は公知のものであり、石炭や重質油などの低質燃料1と、ガス化剤2である酸素、空気、または酸素富化された空気が投入され、ガス化ガス4が取り出される。取り出されたガス化ガスは、公知の集塵装置5を用いてダストを除去することが望ましい。集塵装置5とCOS処理装置7の間にある第一の熱交換器6は、精製前のガス化ガスがもつ熱を精製後のガス化ガスに与える。熱交換器の形式は特に限定されることはなく、一般的な多管式熱交換器が利用できる。COS処理装置7は、後述する H_2S 吸収塔11では吸収できないCOSを、 H_2S に転換する。COS処理装置7は従来技術においてはリアクタ内部にCOS転換触媒のみが装填されていたところ、本発明においては O_2 除去触媒とCOS転換触媒との組み合わせ、ないしは、 O_2 除去の機能を兼ね備える兼用COS転換触媒を装填することを特徴としている。図1においては、COS処理装置の上部に O_2 除去触媒を置き、下部にCOS転換触媒を設置して、上部よりガス化ガスを導入して、下部から処理されたガスを取り出す。

なお、 O_2 除去触媒は実施例にて後述するようにより高温条件下での設置が望ましい。一方、COS転換触媒は、(1)式に示すCOS転換反応の平衡上、温度が高いと左側への反応が優勢になるため、 $200\sim400^{\circ}C$ の使用温度範囲の中で処理ガス性状により最適な使用温度域に設置する必要がある。これらのことから、 O_2 除去触媒をより高温下である例えば集塵装置5の直後に熱交換器を介さずに設置し、COS転換触媒と分けて設置する態様もあり得る。 O_2 除去触媒性能はより高温下で向上するため、高温下に設置することで必要な触媒充填量を

低減できる。このとき、第1の熱交換器6は、 O_2 除去触媒の次に設置することも可能である。しかし、COS触媒と分けて設置することで触媒充填用圧力容器の基数が増加することになるため、処理するガス性状に応じてコストを検討し、最適な配置とする必要がある。

本発明における一種類ないし二種類の触媒の配置については図2ないし4において後述する。

【0011】

ここに、触媒の装填方法は特に限定されないで、公知の装填方法、たとえば粒状ないしハニカム形状の触媒を適切なリアクタの内部に納める方法が利用できる。また、 O_2 除去触媒は、上記(2)式の化学反応を促進する働きのものであれば特に限定されず、たとえば酸化クロムまたは酸化ニッケルとバリウムとチタニアを含む触媒が利用でき、特に Cr_2O_3 およびバリウムを担持したハニカム形状の TiO_2 触媒が好ましい。

COS転換触媒は、上記(1)式の化学反応を促進する働きのものであれば特に限定されず、たとえば Al_2O_3 や TiO_2 を担体とし、アルミナとIV族金属とバリウムを含む触媒や、アルカリ金属を酸化クロムとアルミナを含む触媒やバリウムと TiO_2 を含む触媒が利用でき、その中でも、特にバリウムを担持したハニカム形状の TiO_2 触媒が好ましい。 TiO_2 を担持体とするときの Cr_2O_3 の好ましい添加量は触媒の総重量に対して0.1wt%以上6wt%以下、特に好ましくは3wt%以上6wt%以下であり、 TiO_2 を担持体とするときのNiOの好ましい添加量は0.1wt%以上15wt%以下、特に好ましくは5wt%以上10wt%以下であり、 TiO_2 を担持体とするときのBaOの好ましい添加量は0.1wt%以上10wt%以下、特に好ましくは3wt%以上6wt%以下である。

【0012】

COS処理装置7とガス冷却塔9の間にある第二の熱交換器8も、第一の熱交換器6と同様に、精製前のガス化ガスの熱を精製後のガス化ガスに与える働きがある。なお、精製後のガス化ガスは先に第二の熱交換器8を、ついで第一の熱交換器6を、それぞれ通過させることによって、精製前のガス化ガスと向流となり

、並流とする場合よりも平均温度差を大きく確保できるため、熱交換器を小さく設計することができるので、経済的に有利となる。

【0013】

第二の熱交換器 8 を通った精製前のガス化ガスは、水スクラバ 10 によって水溶性の不純物を除去される。このとき、好ましくは第二の熱交換器 8 と水スクラバ 10 の間にもう一つの水スクラバ 9 を設け、水スクラバ 10 の循環水に対する水溶性の不純物の溶解度を上げるようにする。水スクラバ 9 は、たとえば水スクラバ 10 と同じ構造のものをを用いることができる。不純物を溶かし込んだ循環水は図示しない排出ラインによって系外に排出され、その排出量に見合う補給水を図示しない補給水ラインから補給する。このような、水スクラバ 9、10 としては公知のものが利用できる。

【0014】

水スクラバ 10 を出たガス化ガスは、 H_2S 吸収塔 11 においてアミン化合物の水溶液からなるフレッシュな吸収液と気液接触する。そして、ガス化ガス中の H_2S はアミン化合物の水溶液に吸収される。ガス化ガスはガスタービンや燃料電池などの発電装置の燃料として好適な精製ガスとして取り出さる。前述の第二の熱交換器 8 および第一の熱交換器 6 によって精製前のガス化ガスから熱を得て、精製ガスが加熱されてより発電効率の高い燃料として利用される。 H_2S を吸収した吸収液は吸収液再生塔 12 に送られて吸収液再生熱源 14 から熱を与えられてフレッシュな吸収液と高濃度の H_2S 15 とに分離される。フレッシュなアミン化合物は H_2S 吸収塔 11 に戻って循環利用される。高濃度の H_2S 15 は単体硫黄、石膏、硫酸などの原料として利用することができて、硫黄分が環境破壊源となることはない。ここに、 H_2S 吸収塔 11 と吸収液再生塔 12 および吸収液は公知のものが利用できる。また、高濃度の H_2S 15 から単体硫黄、石膏、硫酸などの有価物を製造するための製造装置や方法としては公知のものが利用できる。

【0015】

図 2 から 4 は、本願発明である COS 処理装置 7 に注目した図であり、図 2 は、 O_2 除去触媒 22 を内部に備えた第一のリアクタ 21 と、その後流にあって C

O₂転換触媒 23 を内部に備えた第二のリアクタ 21' との組み合わせによる例である。図 3 は、単一のリアクタ 21 の内部のガス化ガス流の前流側に O₂除去触媒 22 を備え、後流側に COS 転換触媒 23 を備えた例である。図 4 は、O₂除去機能を兼ね備えた兼用 COS 転換触媒 24 をリアクタ 21 の内部に備えた例である。このときの兼用 COS 転換触媒としては、Cr₂O₃とバリウムと TiO₂を含む触媒が利用でき、特に Cr₂O₃と BaO を担持した TiO₂触媒が O₂除去と COS 転換の両反応を促進する触媒であるので好ましい。また、図 5 は O₂除去触媒の O₂除去性能を、ガス温度を変えて比較した結果を示したものである。

【0016】

【実施例】

O₂除去触媒と COS 転換触媒との合計量を $SV = 4528$ [1/h] に統一して、307 ppm の COS を投入したときの COS 転換率を比較したところ、表 1 の実施例 1～3 に示すデータが得られた。なお、SV は空間速度であり、単位は時間の逆数である。また、O₂除去触媒の O₂除去性能を、ガス温度を変えて比較した条件を表 1 の実施例 4 に示す。

【実施例 1】

O₂除去触媒として Cr₂O₃ を担持させた TiO₂ (表 1 では Cr/TiO₂ と表記) を、その後流に COS 転換触媒として BaO を担持させた TiO₂ (表 1 では Ba/TiO₂ と表記) を、それぞれ使用したところ、COS 転換触媒出口側の COS 濃度は 12 ppm、COS 転換率は 0.961 であった。

【実施例 2】

O₂除去触媒として NiO を担持させた TiO₂ (表 1 では Ni/TiO₂ と表記) を、その後流に COS 転換触媒として BaO を担持させた TiO₂ を、それぞれ使用したところ、COS 転換触媒出口側の COS 濃度は 14 ppm、COS 転換率は 0.954 であった。

【実施例 3】

O₂除去触媒と COS 転換触媒との両方の機能を有する兼用 COS 転換触媒として Cr₂O₃ を担持させた TiO₂ を使用したところ、触媒出口側の COS 濃度

は 15 ppm、COS 転換率は 0.951 であった。

【比較例】

O₂ 除去触媒を使用せず、COS 転換触媒として BaO を担持した TiO₂ を使用したところ、COS 転換触媒出口側の COS 濃度は 110 ppm、COS 転換率は 0.642 であった。

[実施例4]

O₂ 除去触媒の O₂ 除去性能を、ガス温度を変えて実験した結果、図 5 に示す通り温度が高いほど性能が向上することが見出された。

【0017】

【表 1】

表 1. 実験結果

| | | 項目 | 単位 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 | 実施例 4 |
|------------|------------------------|----|-------|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| 入口ガス条件 | H ₂ | | vol-% | 12.6 | | | | |
| | H ₂ O | | vol-% | 3.1 | | | | |
| | CO | | vol-% | 28.4 | | | | |
| | CO ₂ | | vol-% | 4.2 | | | | |
| | N ₂ | | — | バランス | | | | |
| | H ₂ S | | ppm-v | 567 | | | | |
| | COS | | ppm-v | 307 | | | | |
| | O ₂ | | ppm-v | 145 | | | | 240 |
| | 温度 | | ℃ | 300 | | | | 200～400 |
| | 圧力 | | MPa | 2.29 | | | | |
| 触媒条件 | O ₂ 除去触媒 | 種類 | — | 5.5wt%Cr 203/TiO ₂ | 10wt%NiO /TiO ₂ | 5.5wt%Cr 203/TiO ₂ | なし | 5.5wt%Cr 203/TiO ₂ |
| | | SV | 1/h | 11320 | | 4528 | — | 30000 |
| | COS 転換触媒 | 種類 | — | 4wt%BaO/TiO ₂ | | (O ₂ 除去触 媒で兼用) | 4wt%BaO/ TiO ₂ | なし |
| | | SV | 1/h | 7547 | | | 4528 | — |
| | 触媒合計 | SV | 1/h | 4528 | | | | |
| ス成分 出口ガ | H ₂ S | | ppm-v | 862 | 860 | 859 | 764 | — |
| | COS | | ppm-v | 12 | 14 | 15 | 110 | — |
| 性能 | COS 転換率* | | — | 0.961 | 0.954 | 0.951 | 0.642 | — |

vol-%は容量百分率、ppm-vは容量百万分率

* COS 転換率 = (入口COS濃度 - 出口COS濃度) / 入口COS濃度

【0018】

【発明の効果】

本発明のO₂除去触媒を備えたCOS処理装置によれば、O₂によるCOS転換触媒の活性低下を防止できるので、ガス化炉の運転状態によって一定しない未燃のO₂、あるいはシール用として意図的に導入される空気中のO₂による悪影響を排除できる。触媒の使用量を減らすことができる。また、O₂の除去に高価で短

寿命かつ熱的ストレス源となる燃焼触媒を用いないので、コストの低減および信頼性の向上を達成できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明が好適に用いられる湿式ガス精製装置のフローの一例を示すダイアグラムである。

【図 2】

本発明の実施例 1 および 2 における O_2 除去触媒および $CO S$ 転換触媒の配置であって、両者を個別のリアクタ内に備えた例を示す模式図である。

【図 3】

本発明の実施例 1 および 2 における O_2 除去触媒および $CO S$ 転換触媒の配置であって、両者を単一のリアクタ内に備えた例を示す模式図である。

【図 4】

本発明の実施例 3 における兼用 $CO S$ 転換触媒をリアクタ内に備えた例を示す模式図である。

【図 5】

本発明の実施例 4 におけるガス温度を変えた時の O_2 除去性能の比較結果を示すグラフである。

【符号の説明】

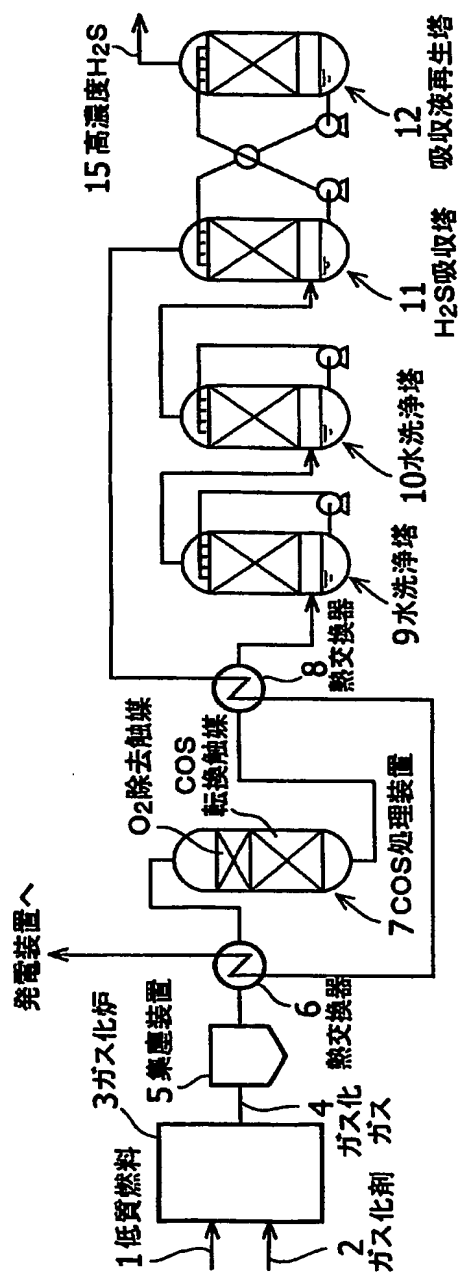
- 1 低質燃料
- 2 ガス化剤
- 3 ガス化炉
- 4 ガス化ガス
- 5 集塵装置
- 6 第一の熱交換器
- 7 $CO S$ 処理装置
- 8 第二の熱交換器
- 9 水スクラバ
- 10 水スクラバ

- 1 1 H₂S 吸収塔
- 1 2 吸収液再生塔
- 1 3 発電装置
- 1 4 吸収液再生熱源
- 1 5 高濃度のH₂S
- 1 6 有価物製造装置
- 1 7 有価物
- 2 1 リアクタ
- 2 1' リアクタ
- 2 2 O₂除去触媒
- 2 3 C O S 転換触媒
- 2 4 兼用C O S 転換触媒

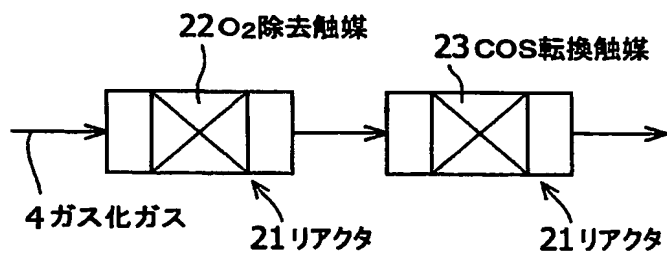
【書類名】

図面

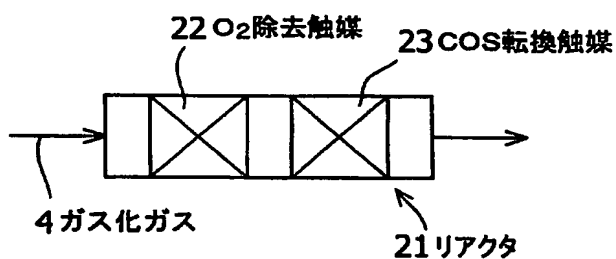
【図 1】



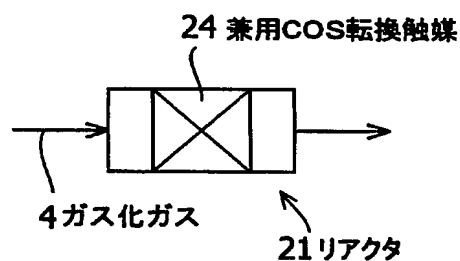
【図 2】



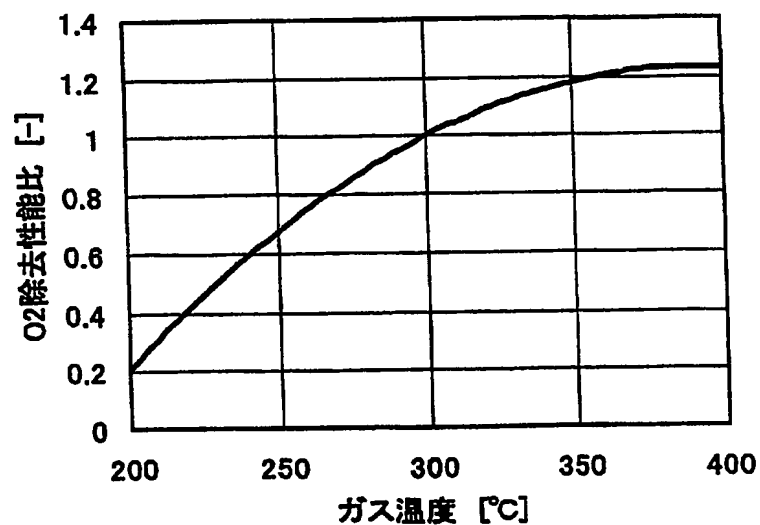
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 石炭や重質油などの低質燃料から得られるガス化ガス 4 の精製プロセスであって、ガス化ガス 4 に含まれる COS を H_2S に転換する COS 処理装置に使用される COS 転換触媒 23 の活性を保つ。

【解決手段】 COS 転換触媒 23 の活性低下の原因である O_2 を、燃焼によらない O_2 除去触媒 22 を設け、これを COS 転換触媒 23 の前流側に配置する。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2002-233680 |
| 受付番号 | 50201194376 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成14年 8月12日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成14年 8月 9日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2002-233680

出願人履歴情報

識別番号

[000006208]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

氏 名

三菱重工業株式会社

2. 変更年月日

2003年 5月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南二丁目16番5号

氏 名

三菱重工業株式会社